

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 3. 2004

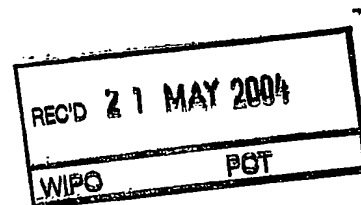
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 4 3 4 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 8 4 3 4 8]

出 願 人 日 本 碍 子 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

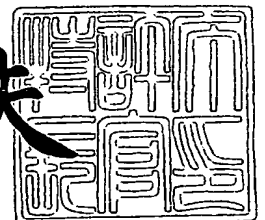


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00647

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 46/00
C04B 35/64

【発明の名称】 ハニカム構造体の製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 室井 ゆみ

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 山本 良則

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 和田 幸久

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式
会社内

【氏名】 市川 周一

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108707

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 友之

【電話番号】 03-3504-3075

【代理人】

【識別番号】 100083806

【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100108914

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 壯兵衛

【選任した代理人】

【識別番号】 100104031

【弁理士】

【氏名又は名称】 高久 浩一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110307

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハニカム構造体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化珪素粉末原料に、金属珪素原料、有機バインダ、およびアルカリ土類金属を含む原料を添加し混合および混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去した後、本焼成することにより製造されるハニカム構造体の製造方法であって、

前記仮焼と本焼成の内少なくとも本焼成は、アルミニウムを成分として含有する固体を炭化珪素質の窯材内に載置して行うことを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記アルミニウムを成分として含有する固体は、被焼成体の重量を 1 としたときに、前記固体中のアルミニウムの重量が 0.01 以上の範囲にあることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記アルミニウムを成分として含有する固体は、アルミニウムを酸化物換算の重量組成比で 1% 以上含有していることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記アルミニウムを含有する固体は、耐火性粉粒体であることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記耐火性粉粒体は、粒径が 0.01～1 mm の範囲内にある粉粒体であることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記アルミニウムを含有する固体は、耐火性ブロック体であることを特徴とす

るハニカム構造体の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 に記載のハニカム構造体の製造方法であって、前記耐火性ブロック体は、吸水率が 0.05 重量%以上であることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記アルミニウムを成分として含有する固体は、前記本焼成時に被焼成体からの離間距離が 50 cm 以下になるように載置されていることを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、例えば、自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等に使用されるハニカム構造体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

この種のハニカム構造体は、原料を混合し、所定形状に成形した後、この成形品を焼成用治具に載せ、脱脂し、焼成することによって、製造されている。

【0003】

すなわち、ハニカム構造体は、炭化珪素粉末原料に、金属珪素、有機バインダ、およびアルカリ土類金属を添加し混合および混練して得られた坯土を、ハニカム形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去した後、本焼成することにより製造される（例えば、特許文献 1 参照）。

【0004】

具体的には、原料として、炭化珪素粉末を使用し、これに金属珪素や、メチルセルローズ、ヒドロキシプロピルメチルセルローズ、界面活性剤、および水からなる有機バインダを添加して、混練機で混練し、可塑性坯土とする。その後、土練機でさらに混練して坯土に成形し、さらに押出成形機でハニカム形状に成形する。次に、このハニカム成形体に、マイクロ波および熱風を当てて乾燥し、所定

の寸法に切断する。

【0005】

その後、乾燥体の貫通孔のいずれか一方の開口部を、炭化珪素原料をスラリー化したもので目封じする。この目封じは、乾燥体の両端面で、互い違いになるようにして行う。

【0006】

さらに、目封じ後の乾燥体は、焼成炉内に配置されて、仮焼および本焼成を行う。仮焼では、成形体中の有機バインダが除去され、本焼成では、炭化珪素粒子同士がその粒子表面の一部において金属珪素により結合された構造（Si 結合 Si C 構造）を有する多孔質のハニカム構造体を製造することができる。

【0007】

このとき、仮焼とそれに続く本焼成は、同一のあるいは別個の焼成用治具を用いて別工程として行っても良く、また、同一焼成用治具を用いての連続工程としても良い。

【0008】

このとき焼成用治具の素材としては、ムライト質、アルミナ質、コージェライト質等の耐火物が一般的である（例えば、特許文献2 参照）。

【0009】

【特許文献1】

特開 2002-201082 号公報（段落番号〔0016〕、〔0049〕、〔0050〕 参照）

【0010】

【特許文献2】

特開平 5-262571 号公報（段落番号〔0002〕 参照）

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

このような従来のハニカム構造体の製造方法においては、アルミナ質の耐火物からなる窯材を用いたときは、本焼成時にアルミニウムの蒸気が炭化珪素粒子の表面に付着し、該表面に酸化アルミニウム、被焼成体中のアルカリ土類金属およ

び金属珪素からなる酸化物相を形成することで、金属珪素の濡れ性を向上し、ハニカム構造体の圧力損失を低下することができるが、アルミナ質の窯材が炭化珪素質のそれよりも耐久性が劣り、そのため交換頻度が高く、ひいてはコスト高を招く、という課題を有している。

【0012】

また、炭化珪素質の窯材を用いた従来のハニカム構造体の製造方法は、アルミナ質の窯材よりも優れた耐久性を有するが、アルミニウムの欠如により金属珪素の濡れ性の向上を達成することができず、ひいてはハニカム構造体の圧力損失の上昇を招く、という課題を有している。

【0013】

そこで、この発明は、製造されるハニカム構造体の圧力損失を低下することができると共に、窯材の耐久性の向上に起因してコストの低減化をも達成することができるハニカム構造体の製造方法を提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、請求項1の発明は、炭化珪素粉末原料に、金属珪素原料、有機バインダ、およびアルカリ土類金属を含む原料を添加し混合および混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去した後、本焼成することにより製造されるハニカム構造体の製造方法であって、

前記仮焼と本焼成の内少なくとも本焼成は、アルミニウムを成分として含有する固体を炭化珪素質の窯材内に載置して行うことを特徴とする。

【0015】

このため請求項1の発明では、本焼成中、アルミニウムを含有する固体からは、アルミニウム成分が蒸発し、このアルミニウム成分の蒸気が被焼成体の炭化珪素粒子の表面に付着し、該表面に酸化アルミニウム、被焼成体中のアルカリ土類金属および珪素の酸化物からなる酸化物相を形成することで、金属珪素の濡れ性を向上し、これによりハニカムの壁表面を平滑化して流路圧力損失を低減させることができ、ひいては焼成後のハニカム構造体の圧力損失を低下させることがで

きる。

【0016】

また、このときの窯材は、炭化珪素質の耐火物を用いて形成したので、窯材自体の耐久性の向上を図ることができる。

【0017】

また、請求項2の発明は、請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記アルミニウムを成分として含有する固体は、被焼成体の重量を1としたときに、前記固体中のアルミニウムの重量が0.01以上の範囲にあることを特徴とする。

【0018】

このため請求項2の発明では、ハニカム構造体の圧力損失を低下することのできる固体中のアルミニウム含有量を、被焼成体との相対重量比で規定しており、規定範囲内では本焼成時に、被焼成体の周囲をアルミニウム雰囲気で満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られる。

【0019】

このときの被焼成体は、本焼成前の乾燥状態のものである。

【0020】

また、請求項3の発明は、請求項1または2に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記アルミニウムを成分として含有する固体は、アルミニウムを酸化物換算の重量組成比で1%以上含有していることを特徴とする。

【0021】

このため請求項3の発明では、ハニカム構造体の圧力損失を低下することのできる固体中のアルミニウム含有量を規定したので、本焼成時に、被焼成体の周囲をアルミニウム雰囲気で満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られる。

【0022】

固体中のアルミニウム含有量が低すぎると、被焼成体の周囲をアルミニウム雰囲気で満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られないので、固体中のアルミニウ

ム含有量を規定している。

【0023】

また、請求項4の発明は、請求項1～3のいずれか1項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記アルミニウムを含有する固体は、耐火性粉粒体であることを特徴とする。

【0024】

このため請求項4の発明では、アルミニウムを含有する固体の表面積を大きくすることができ、これによりアルミニウムの蒸発効率を高めることができる。

【0025】

また、請求項5の発明は、請求項4に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記耐火性粉粒体は、粒径が0.01～1mmの範囲内にある粉粒体であることを特徴とする。

【0026】

このため請求項5の発明では、大きな表面積に起因するアルミニウムの高蒸発効率を確保しつつ、粉粒体の剥離の際にも被焼成体の破損を伴うことなく、粉粒体を容易に払い落とすことができる。

【0027】

また、請求項6の発明は、請求項1～3のいずれか1項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記アルミニウムを含有する固体は、耐火性ブロック体であることを特徴とする。

【0028】

このため請求項6の発明では、アルミニウムを含有する固体を取り扱う上での利便性を確保することができる。

【0029】

また、請求項7の発明は、請求項6に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記耐火性ブロック体は、吸水率が0.05重量%以上であることを特徴とす

る。

【0030】

このため請求項7の発明では、耐火性ブロック体の嵩密度を、アルミニウム成分がより蒸発し易くなるに十分なレベルに確保することができる。吸水率が大きいということは、それだけ嵩密度が大きくなる。

【0031】

また、請求項8の発明は、請求項1～7のいずれか1項に記載のハニカム構造体の製造方法であって、

前記アルミニウムを成分として含有する固体は、前記本焼成時に被焼成体からの離間距離が50cm以下になるように載置されていることを特徴とする。

【0032】

このため請求項8の発明では、本焼成時の被焼成体の周囲を、固体から蒸発するアルミニウム雰囲気で満たし、アルミニウムの蒸気を被焼成体へ充分供給することができる。

【0033】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、実施の形態に基づいて具体的に説明する。

【0034】

本発明は、炭化珪素粉末原料に、金属珪素、有機バインダ、およびアルカリ土類金属を添加し混合および混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去した後、本焼成することにより製造されるハニカム構造体の製造方法であって、前記仮焼と本焼成の内少なくとも本焼成は、アルミニウムを含有する固体を炭化珪素質の窯材内に載置して行うものである。本発明は、焼成工程以外は、前述した従来と同様の工程を備えるものである。

【0035】

このハニカム構造体においては、金属珪素は、焼成中に溶けて炭化珪素粒子の表面を濡らし、粒子同士を結合する役割を担っており、Si結合SiC構造を構成している。したがって、本発明の製造方法によれば、Si結合SiC構造を有

する多孔質のハニカム構造体を製造することができる。

【0036】

炭化珪素は、耐熱性が高いので、例えば、蓄積パティキュレート of 熱処理時にしばしば高温に晒されるDPF（ディーゼルパティキュレートフィルター）等に好適に適用されるものである。ハニカム構造体における炭化珪素粉末原料の平均粒径は、例えば本製造方法にて最終的に得られるハニカム構造体の平均細孔径の2～4倍である。

【0037】

ハニカム構造体における金属珪素の適切な添加量は、炭化珪素粉末原料の粒径や粒子形状によっても変わるが、例えば炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対して5～50重量%の範囲内とする。このときの金属珪素の平均粒径は、例えば炭化珪素粉末原料の平均粒径の50%以下とする。

【0038】

炭化珪素粒子を骨材として、金属珪素、およびアルカリ土類金属、必要に応じて造孔剤等を配合してなる坯土を、ハニカム形状に滑らかに押出成形するため、成形助剤として1種以上の有機バインダを、炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対し、例えば外配で2重量%以上添加する。この有機バインダは、30重量%を越える添加は、仮焼成後に過剰な高気孔率を招き、強度不足に至らしめるため好ましくない。

【0039】

使用するバインダの種類は、特に限定されることはないが、具体的にはヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、およびポリビニルアルコール、等を挙げることができる。

【0040】

また、ハニカム構造体をフィルタとして使用する場合には、気孔率を高める目的で、坯土の調合時に造孔剤を添加するが、その造孔剤の添加量は、例えば炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対し、外配で30重量%以下とする。

【0041】

使用する造孔剤の種類は、特に限定されることはないが、具体的にはグラファイト、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、等を挙げることができる。造孔剤は、目的に応じて1種または2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0042】

また、アルカリ土類金属は、焼成時の金属珪素の濡れ性向上のため、坏土の調合時に添加される。アルカリ土類金属の添加量は、例えば炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対し、外配で5重量%以下とする。

【0043】

使用するアルカリ土類金属の種類は、特に限定されることはないが、具体的にはカルシウム、ストロンチウム等を挙げることができる。

【0044】

以上述べた原料を常法により混合及び混練して得られた坏土を、押出成形法等により所望のハニカム形状に成形する。

【0045】

次いで、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去（脱脂）した後、本焼成を行う。仮焼は、金属珪素が熔融する温度より低い温度で実施される。具体的には150～700℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、所定温度域で昇温速度を50℃/h以下に遅くして仮焼してもよい。

【0046】

仮焼の雰囲気については、酸化雰囲気（大気）でもよいが、成形体中に有機バインダが多く含まれる場合には、仮焼中にそれ等が燃焼して成形体温度を急激に上昇せしめることがあるため、N₂、Ar等の不活性雰囲気で行う。

【0047】

仮焼とそれに続く本焼成は、同一のあるいは別個の炉にて、別工程として行ってもよく、また同一炉での連続工程としてもよい。本焼成では、炭化珪素粒子が金属珪素で結合される組織を得るために、金属珪素を軟化させる必要がある。金属珪素の融点は1410℃であるので、本焼成は、N₂以外のAr等の不活性雰

囲気中で1400～1800℃で行う。さらに最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。

【0048】

このとき、仮焼と本焼成のうち少なくとも本焼成は、アルミニウムを含有する固体を炭化珪素質の窯材（「サヤ」ともいう）内に載置して行う。

【0049】

図1および図2は、本発明の本焼成の状態を示す概略図で、図1は、アルミニウムを含有する固体を耐火性粉粒体3で構成した第1実施形態を示し、図2は、アルミニウムを含有する固体を耐火性ブロック体4で構成した第2実施形態を示す。このとき窯材2は、いずれも炭化珪素質の耐火物により形成されている。

【0050】

第1実施形態では、図1に示すように、窯材2上に耐火性焼成粉粒体3の層が形成されており、この層の上に適宜の大きさに切断された仮焼後の成形体（被焼成体）1を載置し、この状態で本焼成が行われる。

【0051】

耐火性焼成粉粒体3は、耐火性粒子原料にアルミニウムと有機バインダとを添加して混合及び混練することによって坏土を得、この坏土を適宜焼成後、粉碎したものである。耐火性粒子原料は、酸化物系では Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、炭化物系では SiC 、窒化物系では Si_3N_4 、 AlN 、その他ムライト等の粒子が用いられる。

【0052】

また、第2実施形態は、図2に示すように、窯材2中に耐火性ブロック体4と共に仮焼後の成形体（被焼成体）1を載置し、この状態で本焼成が行われる。

【0053】

耐火性ブロック体4は、前記耐火性粒子原料にアルミニウムを混入させて形成される板状体あるいは繊維状体、例えば、炉内の壁面に断熱材として使用されるアルミニウムブロックやアルミニウムファイバーが用いられる。図2（a）では、耐火性ブロック体4は窯材2の周側壁の内面に沿わせて載置されると共に、成形体（被焼成体）1は耐火性ブロック体4で囲われた窯材2の底面上に載置され

ており、図 2 (b) では、耐火性ブロック体 4 は窯材 2 の上面を覆うように設けられると共に、成形体 (被焼成体) 1 は耐火性ブロック体 4 に対向する窯材 2 の底面上に載置されており、図 2 (c) では、耐火性ブロック体 4 は成形体 (被焼成体) 1 の上面および下面とそれぞれ同一大きさに形成されると共に前記上面および下面にそれぞれ接触させて載置されると共に、成形体 (被焼成体) 1 はその上面および下面に耐火性ブロック体 4 を載置した状態で窯材 2 の底面上に載置されている。成形体 (被焼成体) 1 の上面および下面に耐火性ブロック体 4 を載置する場合 (図 2 (c)) は、上面および下面のいずれか一方に耐火性ブロック体 4 を載置して、他方を省略することもできる。

【0054】

本焼成は、これら第 1 および第 2 実施形態の状態では窯材 2 内の雰囲気は N_2 以外の Ar 等の不活性雰囲気にして行う。仮焼と本焼成とが、同一炉での連続工程の場合は、仮焼後に仮焼時の雰囲気から N_2 以外の Ar 等の不活性雰囲気へのガス置換を行った後、本焼成が行われる。この本焼成により、成形体 (被焼成体) 1 は、 Si 結合 SiC 構造を有する多孔質のハニカム構造体となる。

【0055】

本焼成中、アルミニウムを含有する固体 (耐火性焼成粉粒体 3 あるいは耐火性ブロック体 4) からは、アルミニウムが蒸発し、このアルミニウムの蒸気が成形体 (被焼成体) 1 の炭化珪素粒子の表面に付着し、該表面に酸化アルミニウム、被焼成体中のアルカリ土類金属および金属珪素からなる酸化物相を形成することで、金属珪素の濡れ性を向上し、これによりハニカムの壁表面を平滑化して流路圧力損失を低減させることができ、ひいては焼成後のハニカム構造体の圧力損失を低下させることができる。

【0056】

また、このときの窯材 2 は、炭化珪素質の耐火物を用いて形成したので、窯材 2 自体の耐久性の向上を図ることができる。

【0057】

さらに、第 1 実施形態では、アルミニウムを含有する固体を耐火性粉粒体 3 で構成したので、表面積を大きくすることができ、これによりアルミニウムの蒸発

効率を高めることができる。

【0058】

また、第2実施形態では、アルミニウムを含有する固体を耐火性ブロック体4で構成したので、アルミニウムを含有する固体を取り扱う上での利便性を確保することができる。

【0059】

また好ましくは、アルミニウムを含有する固体（耐火性焼成粉粒体3あるいは耐火性ブロック体4）は、成形体（被焼成体）1の重量を1としたときに、前記固体中のアルミニウムの重量が0.01以上の範囲にあるように形成する。すなわち、1個の窯材2内の全成形体（被焼成体）1の重量を1としたときに、該窯材2内の全固体中のアルミニウムの重量が0.01以上の範囲にあるように形成する。このときの被焼成体は、本焼成前の乾燥状態のものである。

【0060】

この構成では、ハニカム構造体の圧力損失を低下することのできる固体中のアルミニウム含有量を、被焼成体1との相対重量比で規定しており、規定範囲内では本焼成時に、被焼成体1の周囲をアルミニウム雰囲気で満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られる。

【0061】

因みに、被焼成体1の重量を1としたときに、固体中のアルミニウムの重量が0.01以上の範囲にあるときは、製造後のハニカム構造体の圧力損失を低下することができる（圧損低減効果）が、固体中のアルミニウムの重量が0.01未満のときは前記した圧損低減効果を奏することができない。

【0062】

また好ましくは、アルミニウムを含有する固体（耐火性焼成粉粒体3あるいは耐火性ブロック体4）は、アルミニウムを重量組成比で1%以上含有して形成される。

【0063】

この構成では、ハニカム構造体の圧力損失を低下することのできる固体中のアルミニウム含有量を規定したので、本焼成時に、被焼成体の周囲をアルミニウム

雰囲気を満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られる。

【0064】

固体中のアルミニウム含有量が低すぎると、被焼成体1の周囲をアルミニウム雰囲気を満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られないので、固体中のアルミニウム含有量を規定している。

【0065】

因みに、固体中のアルミニウム含有量を1重量%以上としたときは、製造後のハニカム構造体の圧力損失を低下することができる（圧損低減効果）が、1重量%未満としたときは、前記した圧損低減効果を奏することができない。

【0066】

また好ましくは、第1実施形態における耐火性焼成粉粒体3は、粒径が0.01～1mmの範囲内にある粉粒体で形成される。

【0067】

この構成では、大きな表面積に起因するアルミニウムの高蒸発効率を確保しつつ、粉粒体3の剥離の際にも被焼成体1の破損を伴うことなく、粉粒体3を容易に払い落とすことができる。

【0068】

因みに、耐火性粉粒体3の粒径が小さいと、被焼成体1との接着が生じて剥離の際に被焼成体が破損する虞があると共に、粒径が大きいと、被焼成体1への食い込みが生じて剥離の際に被焼成体1が破損する虞がある。すなわち耐火性粉粒体3は、粒径が0.01mm未満、あるいは1mmを越えるときは、粉粒体3の剥離の際の被焼成体1の破損確率が高くなる。

【0069】

また好ましくは、第2実施形態における耐火性ブロック体4は、吸水率が0.05重量%以上となるように形成される。

【0070】

この構成では、耐火性ブロック体の高密度を、アルミニウム成分がより蒸発し易くなるに十分なレベルに確保することができる。これにより、本焼成時に、被焼成体の周囲をアルミニウム雰囲気を満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られ

る。

【0071】

さらに好ましくは、アルミニウムを含有する固体（耐火性焼成粉粒体3あるいは耐火性ブロック体4）は、本焼成時に被焼成体1からの離間距離が50cm以下になるように載置される。

【0072】

この構成では、本焼成時の被焼成体1の周囲を、固体（耐火性焼成粉粒体3あるいは耐火性ブロック体4）から蒸発するアルミニウム雰囲気で満たし、アルミニウムの蒸気を被焼成体1へ充分供給することができる。

【0073】

因みに、アルミニウムを含有する固体（耐火性焼成粉粒体3あるいは耐火性ブロック体4）と被焼成体1との離間距離が50cmを越えて離間距離が漸大するときは、被焼成体1の周囲を満たすアルミニウム雰囲気も徐々に薄くなり被焼成体1へのアルミニウム供給量も不足する。

【0074】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0075】

実施例における評価は、焼成後のハニカム構造体の、アルミニウムを含有する固体との剥離の際に発生する破損を肉眼観察することによって求められる破損率、および圧力損失を求めることによって行った。圧力損失は、100本のハニカム構造体の平均値として算出し、破損率は、以下の式に基づき算出した。

【0076】

破損率 = (破損が発生したハニカム構造体の数) / 100 * 100

但し、*は、焼成したハニカム構造体の数を示す。

【0077】

実施例1、2

第1実施形態の態様のもので、固体（耐火性粉粒体）と被焼成体の離間距離＝

0 cm (被焼成体が耐火性粉粒体上に載置されている (図 1 参照)) である。

【0078】

耐火性粉粒体は、粒径 0.01~1.00 mm、粉粒体中のアルミニウムの重量組成比=1%で構成されている。この粉粒体は、被焼成体の重量を 1 とした場合のアルミニウムの重量が、0.000 (比較例 1)、0.005 (比較例 2)、0.007 (比較例 3)、0.010 (実施例 1)、0.020 (実施例 2) になるように炭化珪素質の窯材内に敷いて支持層を形成した (図 1 参照)。その後、支持層上に被焼成体を載置して同一条件で本焼成を行い、Si 結合 SiC 構造を有するハニカム構造体を製造した。その結果を表 1 に示す。

【0079】

【表 1】

	被焼成体の重量を 1 とした場合のアルミニウムの重量	破損率	圧力損失
比較例 1	0.000	0%	2.6 kPa
比較例 2	0.005	0%	2.6 kPa
比較例 3	0.007	0%	2.4 kPa
実施例 1	0.010	0%	2.2 kPa
実施例 2	0.020	0%	2.2 kPa

表 1 から解るように、破損率は、実施例 1、2 のもの、および比較例 1~3 のものを含めた全供試粉粒体に対して破損発生件数=0 を示した。これは破損率は、粉粒体の粒径に大きく依存しており、全供試粉粒体の粒径 0.01~1.00 mm が適切であったことを示すものである。

【0080】

また、圧力損失は、粉粒体を全く用いないもの (比較例 1) が 2.6 kPa であるのに対して、比較例では粉粒体を用いたとしても精々 2.4 kPa (比較例 3) で 8% の圧損低減効果しか得られないが、実施例 1、2 のものは 2.2 kPa となり 15% の圧損低減効果が得られる。

【0081】

以上のことから、耐火性焼成粉粒体は、被焼成体の重量を 1 とした場合のアルミニウムの重量が 0.010 以上の範囲にあることが好ましいことが理解できる

【0082】

実施例 3、4

第 1 実施形態の態様のもので、固体（耐火性粉粒体）と被焼成体の離間距離＝0 cm（被焼成体が耐火性粉粒体上に載置されている（図 1 参照））である。

【0083】

耐火性粉粒体は、粒径 0.01～1.00 mm、被焼成体の重量を 1 とした場合のアルミニウムの重量＝0.01 で構成されている。この粉粒体は、粉粒体中のアルミニウムの重量組成比が、0%（比較例 4（比較例 1 と同じ））、0.5%（比較例 5）、0.7%（比較例 6）、1.0%（実施例 3（実施例 1 と同じ））、3.0%（実施例 4）になるように形成し、それぞれ炭化珪素質の窯材内に敷いて支持層を形成した。その後、支持層上に被焼成体を載置して同一条件で本焼成を行い、Si 結合 SiC 構造を有するハニカム構造体を製造した。その結果を表 2 に示す。

【0084】

【表 2】

	固体中のアルミニウム 重量組成比(酸化物換算)	破損 率	圧力損失
比較例 4	0%	0%	2.6 kPa
比較例 5	0.5%	0%	2.6 kPa
比較例 6	0.7%	0%	2.5 kPa
実施例 3	1.0%	0%	2.2 kPa
実施例 4	3.0%	0%	2.2 kPa

表 2 から解るように、破損率は、実施例 3、4 のもの、および比較例 4～6 のものを含めた全供試粉粒体に対して破損発生件数＝0 を示した。これは前述した理由によるものと思われる。

【0085】

また、圧力損失は、粉粒体を全く用いないもの（比較例 4）が 2.6 kPa であるのに対して、比較例では粉粒体を用いたとしても精々 2.5 kPa（比較例 6）で 4% の圧損低減効果しか得られないが、実施例 3、4 のものは 2.2 kPa

a となり 15% の圧損低減効果が得られる。

【0086】

以上のことから、耐火性焼成粉粒体は、粉粒体中のアルミニウムの重量組成比が 1% 以上の範囲にあることが好ましいことが理解できる。

【0087】

実施例 5、6

第 1 実施形態の耐火性粉粒体を適用しているが、被焼成体と耐火性粉粒体は、相互に離隔されて窯材内に載置されている。

【0088】

耐火性粉粒体は、粒径 0.01 ~ 1.00 mm、粉粒体中のアルミニウムの重量組成比 = 1%、かつ被焼成体の重量を 1 とした場合のアルミニウムの重量 = 0.01 で構成されている。この粉粒体は、被焼成体との離隔距離が、150 cm (比較例 7)、100 cm (比較例 8)、70 cm (比較例 9)、50 cm (実施例 5)、30 cm (実施例 6) となるように炭化珪素質の窯材内に配置される。そして、全供試粉粒体に対し同一条件で本焼成を行い、Si 結合 SiC 構造を有するハニカム構造体を製造した。その結果を表 3 に示す。

【0089】

【表 3】

	固体と被焼成体との距離	破損率	圧力損失
比較例 7	150cm	0%	2.6 kPa
比較例 8	100cm	0%	2.6 kPa
比較例 9	70cm	0%	2.5 kPa
実施例 5	50cm	0%	2.2 kPa
実施例 6	0cm	0%	2.2 kPa

表 3 から解るように、破損率は、被焼成体と耐火性粉粒体が相互に離隔された状態で焼成されるので、当然のことながら全供試粉粒体に対して破損発生件数 = 0 である。

【0090】

また、圧力損失は、最大の離隔距離 (150 cm) の比較例 7 が 2.6 kPa

であるのに対して、比較例中、被焼成体に最も近づいた比較例 9 (70 cm) ですら 2.5 kPa で 4% の圧損低減効果しか得られないが、実施例 5、6 のものは 2.2 kPa となり 15% の圧損低減効果が得られる。

【0091】

以上のことから、アルミニウムを含有する固体（耐火性焼成粉粒体 3 あるいは耐火性ブロック体 4）と被焼成体 1 との離間距離が 50 cm 以下の範囲にあることが好ましいことが理解できる。

【0092】

実施例 7、8

第 1 実施形態の態様のもので、固体と被焼成体の距離 = 0 cm（被焼成体が耐火性粉粒体上に載置されている（図 1 参照））である。

【0093】

耐火性粉粒体は、粉粒体中のアルミニウムの重量組成比 = 1%、かつ被焼成体の重量を 1 とした場合のアルミニウムの重量 = 0.01 で構成されている。この粉粒体は、その粒径を 0.005 mm 未満（比較例 10）、0.005 ~ 0.01 mm（比較例 11）、0.01 ~ 0.1 mm（実施例 7）、0.10 ~ 1.00 mm（実施例 8）、1.00 ~ 2.00 mm（比較例 12）、2.00 mm 超（比較例 13）に分類すると共に、それぞれの粒径グループを炭化珪素質の窯材内に敷いて支持層を形成した（図 1 参照）。その後、支持層上に被焼成体を載置して、全粒径グループ共、同一条件で本焼成を行い、Si 結合 SiC 構造を有するハニカム構造体を製造した。その結果を表 4 に示す。

【0094】

【表 4】

	粉粒体粒径	破損率	圧力損失
比較例 10	0.005mm未満	100%	2.1 kPa
比較例 11	0.005mm～ 0.01mm	70%	2.2 kPa
実施例7	0.01mm～ 0.10mm	0%	2.2 kPa
実施例8	0.10mm～ 1.00mm	0%	2.2 kPa
比較例 12	1.00mm～ 2.00mm	50%	2.2 kPa
比較例 13	2.00mm越	100%	2.3 kPa

表4から解るように、圧力損失は、実施例7、8のものと比較例10～13のものとの間で明確な差がでなかった。これは、耐火性粉粒体の粒径は、金属珪素の濡れ性にはあまり関与していないことを示している。

【0095】

また、破損率については、実施例7、8のものが破損発生率が0%であるのに対して、比較例10～13のものは、いずれも50%以上の高い発生率を示している。特に比較例10、13のものは、全てのサンプルにおいて焼成後のハニカム構造体に破損が観察された。これは、粒径が0.001mm未満の場合、粉粒体同士が凝集し易くなるばかりでなく、被焼成体へも接着し易くなり、このため取り扱い上の不便さに加えて、焼成体からの粉粒体の払い落としが困難になるためであり、他方、粒径が2mmを越える場合、粉粒体が被焼成体へ食い込み易くなり、このため焼成体からの粉粒体の払い落としが困難になるためである。

【0096】

以上のことから、耐火性焼成粉粒体は、粒径が0.01～1.0mmの範囲内にある粉粒体で構成することが好ましいことが理解できる。

【0097】

実施例9、10

第2実施形態の態様のもので、固体（耐火性ブロック体）と被焼成体の離間距

離=30cm(図2(b)参照))である。

【0098】

耐火性ブロック体は、ブロック体中のアルミニウムの重量組成比=1%、かつ被焼成体の重量を1とした場合のアルミニウムの重量=0.01で構成されている。このブロック体は、ブロック体の吸水率が、0.00%(比較例14)、0.01%(比較例15)、0.03%(比較例16)、0.05%(実施例9)、0.10%(実施例10)になるように形成して、各供試ブロック体を作成した。そして、全供試粉粒体に対し同一条件で本焼成を行い、Si結合SiC構造を有するハニカム構造体を製造した。その結果を表5に示す。

【0099】

【表5】

	固体の吸水率	破損率	圧力損失
比較例 14	0.00%	0%	2.6 kPa
比較例 15	0.01%	0%	2.6 kPa
比較例 16	0.03%	0%	2.4 kPa
実施例9	0.05%	0%	2.2 kPa
実施例 10	0.10%	0%	2.2 kPa

表5から解るように、破損率は、被焼成体と耐火性粉粒体が相互に離隔された状態で焼成されるので、当然のことながら全供試粉粒体に対して破損発生件数=0である。

【0100】

また、圧力損失は、吸水率が全く無いもの(比較例14)が2.6kPaであるのに対して、比較例では吸水率を高くしたとしても精々2.4kPa(比較例16)で8%の圧損低減効果しか得られないが、実施例9、10のものは2.2kPaとなり15%の圧損低減効果が得られる。

【0101】

以上のことから、耐火性ブロック体は、吸水率が0.05%以上の範囲にある

ことが好ましいことが理解できる。

【0102】

【発明の効果】

以上説明したように、請求項1の発明によれば、少なくとも本焼成中、アルミニウムを含有する固体からは、アルミニウムが蒸発し、このアルミニウムの蒸気が被焼成体の炭化珪素粒子の表面に付着し、該表面に酸化アルミニウム、被焼成体中のアルカリ土類金属および金属珪素からなる酸化物相を形成することで、金属珪素の濡れ性を向上し、ひいては焼成後のハニカム構造体の圧力損失を低下することができると共に、前記焼成を炭化珪素質の耐火物からなる窯材内で行うようにしたので、窯材自体の耐久性の向上に起因してコストの低減化をも達成することができる。

【0103】

また、請求項2の発明によれば、被焼成体との相対重量比で、ハニカム構造体の圧力損失を低下することのできる固体中のアルミニウム含有量を規定したので、本焼成時に、被焼成体の周囲をアルミニウム雰囲気で満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られ、これにより請求項1の発明の効果に加えて、一層確実にハニカム構造体の圧力損失を低下することができる。

【0104】

また、請求項3の発明によれば、固体中のアルミニウム含有量で、ハニカム構造体の圧力損失を低下することのできるアルミニウム量を規定したので、本焼成時に、被焼成体の周囲をアルミニウム雰囲気で満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られ、これにより請求項1または2の発明の効果に加えて、一層確実にハニカム構造体の圧力損失を低下することができる。

【0105】

また、請求項4の発明によれば、アルミニウムを含有する固体の表面積を大きくすることによりアルミニウムの蒸発効率を高めることができ、これにより請求項1～3のいずれか1項の発明の効果に加えて、一層確実にハニカム構造体の圧力損失を低下することができる。

【0106】

また、請求項5の発明によれば、大きな表面積に起因するアルミニウムの高蒸発効率を確保しつつ、粉粒体の剥離の際にも被焼成体の破損を伴うことなく、粉粒体を容易に払い落とすことができ、これにより請求項4の発明の効果に加えて、ハニカム構造体の歩留まり向上に起因してコストの低減化をも図ることができる。

【0107】

また、請求項6の発明によれば、アルミニウムを含有する固体を耐火性ブロック体で構成したので、これにより請求項1～3のいずれか1項の発明の効果に加えて、アルミニウムを含有する固体を取り扱う上での利便性を確保することができる。

【0108】

また、請求項7の発明によれば、耐火性ブロック体の吸水率を、ハニカム構造体の圧力損失を低下することのできる範囲に規定したので、請求項6の発明の効果に加えて、一層確実にハニカム構造体の圧力損失を低下することができる。

【0109】

また、請求項8の発明によれば、アルミニウムを含有する固体と被焼成体との離間距離を、ハニカム構造体の圧力損失を低下することのできる範囲に規定したので、本焼成時の被焼成体の周囲を、固体から蒸発するアルミニウム雰囲気で満たし、アルミニウムの蒸気を被焼成体へ充分供給することができ、これにより請求項1～7のいずれか1項の発明の効果に加えて、一層確実にハニカム構造体の圧力損失を低下することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1実施形態としてのハニカム構造体の製造方法を適用する窯材の概略透視斜視図である。

【図2】

本発明の第2実施形態としてのハニカム構造体の製造方法を適用する窯材を示し、(a)は一の窯材の概略透視斜視図、(b)は他の窯材の概略透視斜視図、(c)はさらに他の窯材の概略透視側面図である。

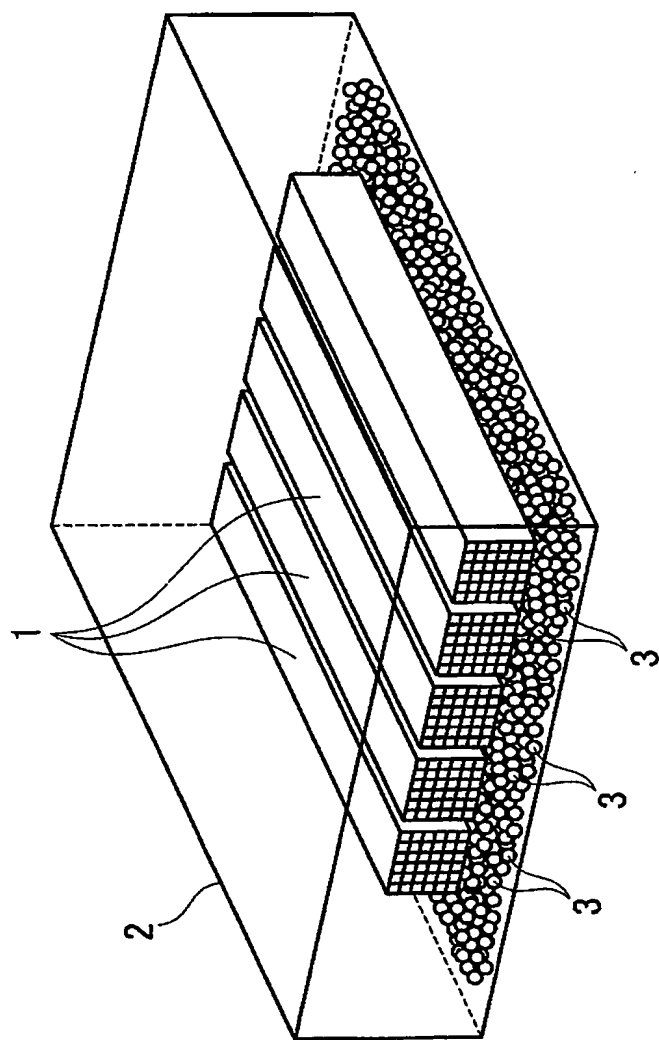
【符号の説明】

- 1 成形体（被焼成体）
- 2 窯材
- 3 耐火性粉粒体（アルミニウムを含有する固体）
- 4 耐火性ブロック体（アルミニウムを含有する固体）

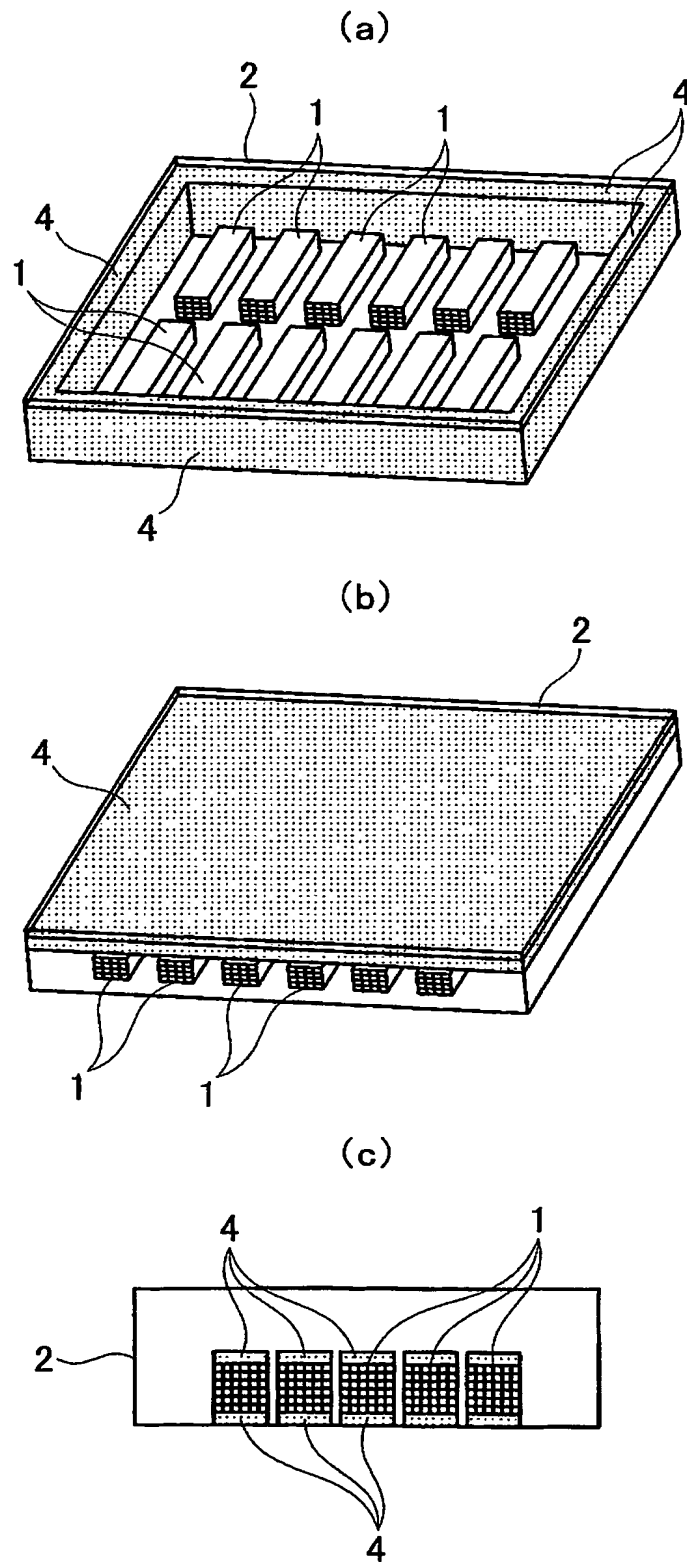
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造されるハニカム構造体の圧力損失を低下することができると共に、窯材の耐久性の向上に起因してコストの低減化をも達成すること。

【解決手段】 炭化珪素粉末原料に、金属珪素、有機バインダ、およびアルカリ土類金属を添加し混合、混練して得られた坯土を所定形状に成形し、この成形体1を仮焼して有機バインダを除去した後、本焼成することにより製造される。このとき本焼成は、アルミニウムを含有する固体3を炭化珪素質の窯材2内に載置して行う。本焼成中、固体3から蒸発したアルミニウムが、被焼成体1の炭化珪素粒子の表面に付着し、酸化アルミニウム、被焼成体1中のアルカリ土類金属および金属珪素からなる酸化物相を形成することで、金属珪素の濡れ性を向上し、ひいては焼成後のハニカム構造体の圧力損失を低下することができる。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-084348
受付番号	50300488494
書類名	特許願
担当官	大竹 仁美 4128
作成日	平成15年 4月 8日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000004064
【住所又は居所】	愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
【氏名又は名称】	日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】	100108707
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第1ビル9階三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】	中村 友之
----------	-------

【代理人】

申請人

【識別番号】	100083806
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】	三好 秀和
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100095500
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】	伊藤 正和
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100101247
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

【氏名又は名称】	高橋 俊一
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100098327
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所

次頁有

認定・付加情報 (続き)

【氏名又は名称】	高松 俊雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108914
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第1ビル9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 壯兵衛
【選任した代理人】	
【識別番号】	100104031
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	高久 浩一郎

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 8 4 3 4 8 .

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 6 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社